

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/04713 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C25D 3/22** (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/07876**

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 2001 (09.07.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität: 100 33 433.4 10. Juli 2000 (10.07.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRODT, Gregor** [DE/DE]; Hüttenfelder Str. 11, 64646 Heppenheim (DE). **HAAS, Jens** [DE/DE]; Steinerbaum 2, 54424 Gielert (DE). **HESSE, Werner** [DE/DE]; Mühlstr. 10, 67283 Obenheim (DE). **JÄGER, Hans-Ulrich** [DE/DE]; Er-schigweg 31, 67434 Neustadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: A METHOD FOR ELECTROLYTIC GALVANISING USING ELECTROLYTES CONTAINING ALKANE SULPHONIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN VERZINKUNG AUS ALKANSULFONSÄUREHALTIGEN ELEKTROLYTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for electrolytically coating metals with zinc or a zinc alloy. Matt surfaces are obtained by depositing zinc from an electrolyte solution containing a zinc salt selected from zinc sulphate or an alkane sulphate of zinc or mixtures thereof and optionally other metal salts, an acid selected from sulphuric acid or an alkane sulphonate acid or a mixture of both acids and at least one additive for improving surface roughness and for avoiding dendritic edge growth, selected from surface active compounds containing nitrogen which can be ionic or non-ionic, anionic surface active compounds containing nitrogen, and surface active compounds derived from multi-functional alcohols with at least three hydroxy groups. The invention also relates to an electrolytic composition for an electrolytically coating of metals with zinc or zinc alloys, in addition to the use of the above-mentioned additives for improving surface roughness and avoiding dendritic edge growth when metals are electrolytically coated with zinc or a zinc alloy in an electrolyte containing alkane sulphonate acid.

WO 02/04713 A2

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung, wobei matte Oberflächen erhalten werden, durch Abscheidung von Zink aus einer Elektrolytlösung enthaltend ein Zinksalz, ausgewählt aus Zinksulfat oder einem Alkansulfonat des Zinks oder Gemischen davon, und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure ausgewählt aus Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren und mindestens ein Additiv zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Elektrolytzusammensetzung für eine elektrolytische Beschichtung von Metallen mit Zink oder Zink-Legierungen sowie die Verwendung der genannten Additive zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums bei der elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung aus alkansulfonsäurehaltigen
Elektrolyten**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung, eine Elektrolytzusammensetzung für eine elektrolytische Beschichtung von Stahl oder Eisen mit Zink oder Zink-Legierungen sowie die Verwendung von Additiven zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums bei der elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung.

15

Zink-Überzüge bieten einen sehr guten Schutz gegenüber atmosphärischen Einflüssen und werden zum Schutz von Metallen vor Korrosion eingesetzt. Das Verzinken von Metallen, insbesondere von Eisen oder Stahl, wird in großem Maßstab angewandt, z.B. für die Automobilbranche. Daneben werden auch Drähte, z.B. für die Elektronikindustrie, Bänder und Rohre in großem Maßstab verzinkt.

Oftmals erfolgt eine galvanische Verzinkung der entsprechenden Werkstücke, da diese gegenüber anderen Verzinkungs-Verfahren wie Feuerverzinken, Sheradisieren, Spritzverfahren, Vorteile hat:

- 25 a) beliebige Wahl der Dicke der Zink-Schicht;
- b) keine Bildung von spröden, intermetallischen Verbindungen an der Grenzschicht Eisen/Zink;
- c) geringer Energiebedarf;
- d) keine Veränderung der Werkstücke durch Hitzeinfluß;
- 30 e) kein Abfall an Hartzink oder Zink-Asche;
- f) saubereres Arbeiten, da bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 70 °C verzinkt wird und keine gesundheitsschädigenden Dämpfe frei werden;
- g) gleichmäßige Zink-Überzüge.

35

Die galvanische Verzinkung kann sowohl in sauren als auch in alkalischen oder alkalisch-cyanidischen Elektrolyten erfolgen. Cyanidische Zink-Elektrolyte liefern glatte, feinkristalline Niederschläge. Die Streufähigkeit ist in diesen Rädern sehr mit die

Stromausbeute jedoch schlecht, das heißt, es kann nur bei relativ geringen Stromdichten elektrolysiert werden. Die Stromdichte ist jedoch proportional zur Beschichtungsgeschwindigkeit. Daher ist es aus ökonomischen Gründen wünschenswert, bei möglichst hohen Stromdichten zu elektrolysiert und so eine möglichst schnelle Zink-
5 Abscheidung zu erhalten.

Im Bereich der kontinuierlichen Bandverzinkung, z.B. für die Automobilindustrie, und der Verzinkung von Drähten, Bändern und Rohren werden bevorzugt saure Elektrolyte eingesetzt, da infolge der Anwendbarkeit hoher Stromdichten bis 200 A/dm² bei
10 ausreichender Bewegung des Elektrolyten und einer fast 100%igen Stromausbeute eine schnelle Zinkabscheidung möglich ist. Üblicherweise werden Elektrolyte eingesetzt, die auf Chlorid oder Sulfat basieren.

Die hohen Stromdichten führen jedoch zu zahlreichen Problemen bei der elektrolytischen
15 Verzinkung. So sind eine erhöhte Kantenrauhigkeit der verzinkten Werkstücke aufgrund von Dendritwachstum und "Verbrennungen" der Kanten zu beobachten. Während der Verzinkung oder bei einer anschließenden Nachbehandlung der Werkstücke abgebrochene Zinkdendrite schädigen auch die übrige verzinkte Fläche. Des Weiteren kommt es durch die hohen Stromdichten zu einer erhöhten Rauigkeit der gesamten Zinkschicht, die unter
20 anderem Probleme bei dem Aufbringen weiterer Schichten nach sich ziehen kann und auch zu einer schlechteren Abstoßung von Öl oder anderen Schmiermitteln führen kann, die bei einer Formung der verzinkten Werkstücke, z.B. in der Automobilindustrie, eingesetzt werden. Schließlich ist das Kornwachstum der Zink-Schicht bei hohen Stromdichten schwierig zu kontrollieren.

25 Trotz aller Nachteile sind hohe Stromdichten bei der elektrolytischen Verzinkung aufgrund der hohen Beschichtungsgeschwindigkeit wünschenswert.

Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren bekannt, die Lösungsmöglichkeiten
30 der bei hohen Stromdichten auftretenden Probleme bei der elektrolytischen Verzinkung vorschlagen.

US 4,207,150 offenbart wäßrige cyanidfreie Elektrolyte zur elektrolytischen Verzinkung, die ein wasserlösliches Zinksalz enthalten und in denen ein quartäres Butylnicotinat-Salz
35 als glanzbildendes und streuverbesserndes Additiv eingesetzt wird. Daneben werden bevorzugt zusätzlich Polyether als Glanzbildner und Methansulfonsäure und deren Salze als Streuverbesserer eingesetzt. Die Vorteile der eingesetzten Additive können bei pH-Werten von 2 bis 7,5 beobachtet werden.

US 5,616,232 betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink-Chrom-Legierungen in einem sauren Elektrolyten. Als Additive werden Polyethylenoxyphenol-Derivate eingesetzt, die die Abscheidung der Zink-Chrom-Legierung fördern.

5 EP-A 0 727 512 betrifft die elektrolytische Abscheidung von Zink bei hohen Stromdichten. Dabei wird ein Elektrolyt eingesetzt, enthaltend Zinksulfat in einem wässrigen, sauren Elektrolysebad. In diesem Elektrolysebad sind die Dendritbildung und "Verbrennung" der Kanten des Werkstücks und die Rauhigkeit der Zink-Oberfläche verringert und die Korngröße wird kontrolliert. Als Additive werden dem Elektrolyten hochmolekulare
10 Polyoxyalkylenglycole als Kornverfeinerer in Kombination mit sulfonierten Kondensationsprodukten von Naphthalin und Formaldehyd als antidendritischen Reagenzien zugefügt.

15 EP-A 0 807 697 betrifft Elektrolyten für eine galvanische Abscheidung von Zink bei hohen Stromdichten und einem pH-Wert von 2 bis 5, die die üblichen Probleme, die bei diesen Stromdichten auftreten, verringern sollen. Diese Elektrolyte bestehen im wesentlichen aus einem Zink-Salz, ausgewählt aus Zinksulfat und/oder einem Zink-Organosulfonat, sowie einem Polyoxyalkylenglycol mit niedrigem Molekulargewicht, basierend auf Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Sulfonat und einem die
20 Leitfähigkeit erhöhenden Salz, bevorzugt ein Kaliumsalz.

25 EP-A 0 786 539 betrifft ebenfalls Elektrolyte für eine galvanische Abscheidung von Zink bei hohen Stromdichten, die die üblichen Probleme, die bei diesen Stromdichten auftreten, verringern sollen. Dabei wird ein Elektrolyt basierend auf Methansulfonsäure und einem wasserlöslichen Zink-Organosulfonat eingesetzt. Bei einem pH Wert von > 2,5 wird auf den Einsatz zusätzlicher Additive verzichtet, während bei einem pH-Wert von 1,5 bis 2,5 zusätzlich ein Additiv erforderlich ist. Dieses Additiv ist ein Polyoxyalkylenglycolhomopolymer, basierend auf Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Des weiteren können in den Elektrolyten gemäß dieser Anmeldung zusätzlich gegebenenfalls
30 wasserlösliche Boroxidverbindungen, Lignin-Verbindungen und/oder ein sulfonierte Kondensationsprodukt von Naphthalin und Formaldehyd enthalten sein.

35 In "Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance"; edited by F.E. Goodwin, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, Seiten 293 bis 301, sind die Vorteile von Zink-Methansulfonsäure-Elektrolyten gegenüber klassischen Zink-Sulfat-Elektrolyten dargestellt. Feinkörnige Zink-Oberflächen werden allerdings nur bei Einsatz eines Kornverfeinerers erhalten, der die Mikrostruktur und Orientierung der abgeschiedenen Zink-Oberfläche veränderte. Angaben zu dem eingesetzten

Somit ist nach wie vor ein geeignetes Elektrolytsystem zur Abscheidung von Zink oder Zink-Legierungen bei hohen Stromdichten (Hochgeschwindigkeitsabscheidung) wünschenswert, das die Nachteile bei der Hochgeschwindigkeitsabscheidung auf einfache Weise in einem breiten pH-Bereich und Stromdichtebereich verringert oder ganz vermeidet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Zink-Legierungen bei hohen Stromdichten, das die im Stand der Technik auftretenden Nachteile wie erhöhte Kantenrauhigkeit der verzinkten Werkstücke aufgrund von Dendritwachstum und "Verbrennungen" der Kanten, erhöhte Rauigkeit der gesamten Zinkschicht und Probleme bei der Kontrolle des Kornwachstums der Zink-Schicht vermindert bzw. vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung, wobei matte Oberflächen erhalten werden, gelöst, durch Abscheidung von Zink aus einer Elektrolytlösung enthaltend ein Zinksalz, ausgewählt aus Zinksulfat oder einem Alkansulfonat des Zinks oder Gemischen davon, und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure, ausgewählt aus Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren, und mindestens ein Additiv zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums, ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen.

Der erfindungsgemäße Einsatz der genannten Additive führt zu einer deutlichen Verminderung der bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink oder Zink-Legierungen bei hohen Stromdichten auftretenden Nachteile, insbesondere zu einer Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und des dendritischen Kantenwachstums.

Im allgemeinen werden als zu verzinkende Metalle Eisen oder Eisen enthaltende Metalle, insbesondere Stahl, eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch die Abscheidung von Zink-Legierungen durch Zusatz von entsprechenden Metallsalzen zum Elektrolyten möglich. Beispiele für geeignete Metallsalze sind Chrom- und Nickelsalze, die bevorzugt in Form ihrer Sulfate und/oder Alkansulfonate eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Elektrolyt eine Alkansulfonsäure.

Dabei sind unter Alkansulfonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung aliphatische Sulfonsäuren zu verstehen. Diese können an ihrem aliphatischen Rest gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen oder Heteroatomen, z.B. Hydroxygruppen, substituiert sein. Bevorzugt werden Alkansulfonsäuren der allgemeinen Formeln



10

eingesetzt.

Darin ist R ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 Kohlenstoffatom, also Methansulfonsäure.

R' ist ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Hydroxygruppe und die Sulfonsäuregruppe an beliebige Kohlenstoffatome gebunden sein können, mit der Einschränkung, daß sie nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

25

Ganz besonders bevorzugt wird Methansulfonsäure erfindungsgemäß als Alkansulfonsäure eingesetzt.

Die eingesetzte Alkansulfonsäure, insbesondere Methansulfonsäure, ermöglicht eine gute Leitfähigkeit des Elektrolyten, hohe mögliche Stromdichten und eine sehr gute Streuung bei der Abscheidung von Zink oder Zink-Legierungen.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Elektrolyt entweder als einzige Säure eine Alkansulfonsäure oder ein Gemisch aus Schwefelsäure und Alkansulfonsäure. Bevorzugt enthält der Elektrolyt 10 bis 100 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 90 bis 0 Gew.-Teile Schwefelsäure, wobei die Summe aus Alkansulfonsäure und Schwefelsäure 100 Gew.-Teile beträgt und eine Konzentration von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, des Elektrolyten ausmacht. Besonders bevorzugt enthält der Elektrolyt 10 bis 90 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 90 bis 10 Gew.-Teile Schwefelsäure, ganz besonders bevorzugt sind 20 bis 80 Gew.-Teile einer

Alkansulfonsäure und 80 bis 20 Gew.-Teile Schwefelsäure. Der Einsatz von Alkansulfonsäure als einzige Säure im Elektrolyten ist jedoch ebenfalls möglich.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Elektrolyte sind in einem breiten 5 pH-Bereich von im allgemeinen <0,5 bis 5 einsetzbar. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei pH-Werten von etwa 2,7 bis 4, besonders bevorzugt von 3 bis 3,5 durchgeführt. Auch bei niedrigen pH-Werten ist dabei eine optimale Oberflächenrauhigkeit und kein oder nur wenig dendritisches Kantenwachstum zu beobachten.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Elektrolyt mindestens ein Alkansulfonat des Zinks. Dabei ist es auch möglich, ein Gemisch aus einem Alkansulfonat des Zinks und Zinksulfat einzusetzen. Durch das Einsetzen von löslichen Anoden kann das Zinksalz oder das Zink-Legierungssalz während der Elektrolyse nachgebildet werden.

15 Unter Alkansulfonaten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aliphatische Sulfonate zu verstehen. Diese können an ihrem aliphatischen Rest gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen oder Heteroatomen, z.B. Hydroxygruppen substituiert sein. Bevorzugt werden Alkansulfonate der allgemeinen Formeln

20 $R-SO_3^-$ oder $HO-R'-SO_3^-$

eingesetzt.

25 Darin ist R ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 Kohlenstoffatom, also Methansulfonat.

30 R' ist ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Hydroxygruppe und die Sulfonatgruppe an beliebige Kohlenstoffatome gebunden sein können, mit der Einschränkung, daß sie nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

35 Ganz besonders bevorzugt wird Zink-Methansulfonat in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Das Zinksalz, ausgewählt aus Zinksulfat und/oder einem Alkansulfonat, bevorzugt Methansulfonat, liegt im allgemeinen in einer Menge von >5 g/l bis zur Sättigungskonzentration des entsprechenden Zinksalzes (oder Gemisches) in dem entsprechenden Elektrolyten vor. Bevorzugt wird das entsprechende Zinksalz (oder Gemisch) in einer Menge von 10 bis 250 g/l, bevorzugt 30 bis 250 g/l, besonders bevorzugt 50 bis 150 g/l, ganz besonders bevorzugt 75 bis 100 g/l, basierend auf dem Gewicht des Zinks, berechnet als g Zn²⁺ pro Liter Elektrolyt eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine elektrolytische Abscheidung von Zink bei hohen Stromdichten, also für eine Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink, bevorzugt für die kontinuierliche Verzinkung.

Im allgemeinen eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für einen Stromdichtebereich von 10 bis 500 A/dm², bevorzugt 20 bis 400 A/dm², besonders bevorzugt 20 bis 300 A/dm². Die angewandten Stromdichten sind dabei unter anderem abhängig von dem Einsatzgebiet.

In einem typischen Verfahren zur elektrolytischen Bandverzinkung von Stahl, z.B. für die Automobilindustrie, erfolgt eine kontinuierliche Beschichtung bei einer Stromdichte von 50 bis 250 A/dm², wobei eine Zink-Oberfläche mit einer Dicke von 6 bis 10 µm erhalten wird. Dabei wird der zu beschichtende Stahl über leitfähige Rollen geführt. Benachbart zu diesen Rollen werden im allgemeinen Zink-Anoden in das Elektrolysebad getaucht, es können aber auch unlösliche Anoden verwendet werden.

Die Beschichtung von Rohren erfolgt im allgemeinen bei Stromdichten von 10 bis 75 A/dm², und es wird eine Schichtdicke der Zink-Oberfläche von 0,2 bis 20 µm erhalten. Dabei wird im allgemeinen das Werkstück kontinuierlich durch das Elektrolysebad geführt.

Die Drahtbeschichtung wird im allgemeinen ähnlich wie die Beschichtung von Rohren durchgeführt. Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 10 bis 100 A/dm² und die Schichtdicke der Zink-Oberfläche 10 bis 100 µm.

Die Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink wird im allgemeinen bei Temperaturen von Raumtemperatur (25°C) bis 75°C, bevorzugt von 40 bis 70°C, durchgeführt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Additive zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums sind

nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen.

5 Diese oberflächenaktiven Verbindungen sind sowohl für den Einsatz in Elektrolyten enthaltend Schwefelsäure als einzige Säure in dem Elektrolyten geeignet, als auch für den Einsatz in alkansulfonsäurehaltigen, bevorzugt methansulfonsäurehaltigen, Elektrolyten sowie für den Einsatz in Elektrolyten enthaltend eine Alkansulfonsäure, bevorzugt Methansulfonsäure, als einzige Säure. Bevorzugt werden die Additive in Elektrolyten 10 eingesetzt, die eine Alkansulfonsäure enthalten, entweder im Gemisch mit Schwefelsäure oder als einzige Säure.

Die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen können einzeln oder als Gemisch zweier oder mehrerer oberflächenaktiver Verbindungen eingesetzt werden. 15 Daneben können in dem Elektrolyten noch weitere üblicherweise eingesetzte Zusätze wie Leitsalze eingesetzt werden. Es werden jedoch bereits ohne den Zusatz weiterer üblicher Zusätze sehr gute Zink-Oberflächen, insbesondere bezüglich der Oberflächenrauhigkeit der Zink-Oberfläche und des dendritischen Kantenwachstums, erhalten, wenn Alkansulfonsäure eingesetzt wird.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen zeichnen sich neben den positiven Einflüssen insbesondere auf die Oberflächenrauhigkeit der Zink-Oberfläche und auf das dendritische Kantenwachstum des weiteren dadurch aus, daß sie lediglich eine geringe Schaumneigung haben. Diese Eigenschaft ist für die großtechnische Durchführung 25 der elektrolytischen Verzinkung von großer Bedeutung.

Durch die erfindungsgemäß eingesetzten oberflächenaktiven Verbindungen kann eine optimale Oberflächenrauhigkeit (R_a) von im allgemeinen 0,3 bis 3 μm , bevorzugt 1 bis 2 μm , eingestellt werden. Es werden gleichmäßig dicke, gut haftende Zink-Schichten erhalten. Die Schichtdicke der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Zink-Oberflächen ist je nach gewünschtem Einsatzzweck variabel. Übliche Schichtdicken sind im allgemeinen 0,1 bis 100 μm , bevorzugt 1 bis 20 μm , besonders bevorzugt 5 bis 10 μm . Die zu erzeugenden Schichtdicken sind dabei abhängig vom Einsatzgebiet, wobei die besonders bevorzugte Ausführungsform für die kontinuierliche Bandverzinkung gilt. 35

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten Additive werden in einer Menge von 0,1 bis 20 g/l, bevorzugt von 0,5 bis 10 g/l, besonders bevorzugt von 1 bis 6 g/l eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die als Additive eingesetzten Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch (wobei auch der Stickstoff selbst quarternisiert sein kann) oder nicht ionisch sein können ausgewählt aus Polyethyleniminen und Umsetzungsprodukten von Aminen mit 5 Epichlorhydrin.

Die Polyethylenimine können sowohl hochmolekular als auch niedermolekular sein, mit mittleren Molekulargewichten von 400 bis 1000000, wobei die niedermolekularen Polyethylenimine mit mittleren Molekulargewichten von 600 bis 5000 bevorzugt sind. Sie 10 werden im allgemeinen nach üblichen Methoden hergestellt. Insbesondere die Polyethylenimine werden bevorzugt in Elektrolyten, enthaltend eine Alkansulfonsäure, bevorzugt Methansulfonsäure, eingesetzt. Geeignete Polyethylenimine sind die Typen Lugalvan® G 15000 sowie Lugalvan® G 20 und Lugalvan® G 35.

15 Die Umsetzungsprodukte von Aminen mit Epichlorhydrin werden besonders bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Geeignete Amine sind heterocyclische Amine, insbesondere heterocyclische 5-Ringe wie Pyrrol, Pyrazol und Imidazol, Amine, die mit aliphatischen Resten, oder gegebenenfalls mit Wasserstoff (bei Einsatz primärer oder sekundärer Amine) substituiert sind, wobei die aliphatischen Reste gleich oder 20 verschieden, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können und durch weitere Heteroatome substituiert sein können. Bevorzugt werden aliphatische Reste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Dimethylaminopropylamin und Imidazol. Ganz besonders bevorzugt werden als Additive die Umsetzungsprodukte von Imidazol mit Epichlorhydrin 25 eingesetzt. Die Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin können nach ihrer Umsetzung mit geeigneten Vernetzern vernetzt werden. Unter diesen Additiven sind die Produkte, die bei einer 0,3:1- bis 1:0,3 Gew.-%-Umsetzung, bevorzugt bei einer 0,5:1- bis 1:0,5 Gew.-%-Umsetzung von Imidazol und Epichlorhydrin erhalten werden, besonders bevorzugt. Des weiteren sind Umsetzungsprodukte von Dimethylaminopropylamin mit Epichlorhydrin 30 bevorzugt, die insbesondere nach der Umsetzung z.B. mit Bisdichlorehanether vernetzt werden. Diese Umsetzungsprodukte aus einem Amin mit Epichlorhydrin bewirken bereits als einzige Additive in dem in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Elektrolyten eine Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und eine Verringerung bzw. Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums. Geeignete kommerziell erhältliche 35 Produkte sind die Typen Lugalvan® IZE 2 und Lugalvan® IZE 3 der BASF AG sowie MIRAPOL® WT von Rhodia.

mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethyl-hexyl-sulfat (z.B. Lutensit® TC-EHS der BASF AG), Sulfonaten, bevorzugt Umsetzungsprodukten des Propansultons (z. B. die Ralufon®-Typen von Raschig), sowie Isethionaten (z.B. Lutensit® A-IS der BASF AG).

5 Bevorzugt eingesetzte Ethersulfate sind C₅- bis C₁₂-Phenolpolyglycolethersulfate sowie Fettalkoholpolyglycolethersulfate. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze von Octylphenolpolyglycolethersulfat, Nonylphenolpolyglycolethersulfat und Fettalkoholpolyglycolethersulfat, die unter den Handelsnamen Emulphor® OPS 25, Emulphor® NPS 25 und Emulphor® FAS 30 der BASF AG erhältlich sind.

10 Bevorzugt eingesetzte Umsetzungsprodukte des Propansultons sind Sulfopropylether mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder einer Arylgruppe, die mit einem Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen alkyliert sein kann. Diese Sulfopropylether können des weiteren 3 bis 20 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Besonders bevorzugt werden 15 Sulfopropylether der Ralufon® Typen von Raschig eingesetzt, insbesondere Ralufon® F, Ralufon® N, Ralufon® NAPE 14 bis 90, Ralufon® EA 15 bis 90. Diese Additive werden bevorzugt in alkansulfonsäurehaltigen Elektrolyten eingesetzt.

20 Bevorzugte, als Additive eingesetzte oberflächenaktive Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen sind ausgewählt aus C₄- bis C₁₂-Polyolen mit 3 bis 12 Hydroxygruppen, die jeweils an verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft sind. Bevorzugt ist Sorbitol, das alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert sein kann. Besonders bevorzugt sind die multifunktionalen Alkohole mit 12 bis 60 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert.

25 Geeignete Vorrichtungen und Elektroden zur elektrolytischen Verzinkung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind im allgemeinen abhängig von dem jeweiligen Einsatzgebiet (z.B. Rohr-, Band-, Drahtverzinkung). Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren in allen üblichen Vorrichtungen und mit allen üblichen 30 Elektroden durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrolytzusammensetzung für eine elektrolytische Beschichtung von Metallen mit Zink oder Zink-Legierungen, enthaltend ein Zinksalz und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure ausgewählt aus 35 Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren und mindestens ein Additiv ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen.

Diese Elektrolytzusammensetzung eignet sich insbesondere für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink oder Zink-Legierungen auf Metallen, die bei hohen Stromdichten erfolgt. Bei einem Einsatz dieser erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung können die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile der Hochgeschwindigkeitsabscheidung, insbesondere eine hohe Oberflächenrauhigkeit und das dendritische Kantenwachstum, verringert bzw. vermieden werden. Geeignete Metalle, Elektrolysebedingungen, Säuren und Zinksalze sind bereits vorstehend genannt.

Bevorzugt wird eine Elektrolytzusammensetzung eingesetzt, enthaltend Additive ausgewählt aus Polyethyleniminen und Umsetzungsprodukten von Aminen mit Epichlorhydrin, Sulfaten, bevorzugt Ethersulfaten oder Alkylsulfaten mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethyl-hexyl-sulfat, Sulfonaten, bevorzugt Umsetzungsprodukten des Propansultons, und Isethionaten und Sorbitol, das alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert sein kann. Besonders bevorzugt eingesetzte Additive wurden bereits vorstehend genannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen als Additive zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums bei der elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung in einem alkansulfonsäurehaltigen Elektrolyten. Geeignete Metalle, Elektrolysebedingungen, Zinksalze und bevorzugt eingesetzte Additive sind bereits vorstehend genannt.

Die diese Additive enthaltenden Elektrolytzusammensetzungen werden insbesondere bei der elektrolytischen kontinuierlichen Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink oder Zink-Legierungen auf Metallen enthaltend Eisen, insbesondere auf Stahl, verwendet. Bevorzugte Einsatzgebiete sind die Bandverzinkung, z.B. für die Herstellung ein- oder zweiseitig verzinkter Stahlbleche für die Autoindustrie, die Herstellung verzinkter Stahlrohre und Bänder sowie die Herstellung verzinkter Drähte.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

35

Beispiele

Um den Einfluß von Elektrolytsäure und Additiven auf die Qualität der abgeschiedenen

Schichtaufbau usw. zu untersuchen, wurden Versuche in der sogenannten Hull-Zelle durchgeführt. Dabei kann die Abscheidung in einem weiten Stromdichtebereich beurteilt werden. Des weiteren wurden Versuche durchgeführt, um die Schaumbildung der Elektrolyte zu untersuchen, sowie Versuche mit starker Relativbewegung von Elektrolyt und Blech zueinander, um mögliche Stromdichten bei einer Hochgeschwindigkeitsabscheidung auszuloten.

Als Zinksalze wurden Zinksulfat und Zinkmethansulfonat eingesetzt, wobei letzteres durch Umsetzung von Zinkcarbonat mit Methansulfonsäure erhalten wurde. Alle Versuche wurden bei 55 °C durchgeführt, die Abscheidezeit betrug 84 s, die mittlere Stromdichte 20 A/dm², wodurch im Kantenbereich des zu beschichtenden Bleches Stromdichten von >100 A/dm² vorlagen.

Beispiel 1

15

a) Vergleichsversuch

Ein Elektrolyt mit 396 g/l ZnSO₄ x 7 H₂O und 25 g/l H₂SO₄ (100 %) wurde angesetzt. Der pH-Wert wurde mittels NaOH auf 1,1 eingestellt. Dieser Grundelektrolyt wurde, wie oben beschrieben, zur Zinkabscheidung auf einem Stahlblech mit den Maßen 10 x 7 cm benutzt.

20

b) erfindungsgemäßer Versuch

Ein gleichartiger Elektrolyt, jedoch mit zusätzlich 2 g/l Lugalvan® IZE 2, wurde unter gleichen Bedingungen eingesetzt.

25

In Fig. 1 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

zu erkennen.

30

In Fig. 2 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

zu erkennen.

35

In den Schliffbildern in Fig. 3 ist die Gleichmäßigkeit der Zinkschichten (Oberflächenrauhigkeit) in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

zu erkennen.

Wie in den anliegenden Figuren zu erkennen ist, bewirkt der Zusatz von Lugavan® IZE 2 ein drastisch verringertes Dendritwachstum, eine bessere Streuung und eine deutlich 5 gleichmäßiger und geschlossene Zinkschicht selbst im hohen Stromdichtebereich, wo die Schichtdicke ca. 40 µm betrug.

Beispiel 2

10 a) Vergleichsversuch

Ein Elektrolyt mit 396 g/l $ZnSO_4 \times 7 H_2O$ und 17,5 g/l H_2SO_4 (100 %) und 7,5 g/l Methansulfonsäure (100 %) wurde angesetzt. Der pH-Wert wurde mittels NaOH auf 1,1 eingestellt. Dieser Grundelektrolyt wurde, wie oben beschrieben, zur Zinkabscheidung auf einem Stahlblech mit den Maßen 10 x 7 cm benutzt.

15

b) erfindungsgemäßer Versuch

Ein gleichartiger Elektrolyt, jedoch mit zusätzlich 2 g/l Lugavan® IZE 3, wurde unter gleichen Bedingungen eingesetzt.

20 In Fig. 4 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 2

a) ohne Additiv;

b) mit Zusatz von Lugavan® IZE 3

zu erkennen.

25 In Fig. 5 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 2

a) ohne Additiv;

b) mit Zusatz von Lugavan® IZE 3

zu erkennen.

30

In den Schliffbildern in Fig. 6 ist die Gleichmäßigkeit der Zinkschichten (Oberflächenrauhigkeit) in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 2

a) ohne Additiv;

b) mit Zusatz von Lugavan® IZE 3

zu erkennen.

Wie in den anliegenden Figuren zu erkennen ist, ist in Beispiel 2 im Vergleich zu Beispiel 1 bereits ohne Zusatz eine bessere Streuung und eine geringere Kantenverbrennung. Der

verbessert die Streuung weiter. Wie aus den Schliffbildern in Fig. 6 hervorgeht, ist im mittleren Stromdichtebereich eine etwa 7 μm dicke Zinkschicht erhalten worden, die mit dem Additiv gleichmäßig und glatt erscheint (Fig. 6a), während ohne Zusatz eine unebene Schicht erhalten wird, die teilweise Poren bis zum Stahlsubstrat aufweist (Fig. 6b).

5

Beispiel 3

a) Vergleichsversuch

Ein Elektrolyt mit 75 g/l Zn^{2+} als Zinkmethansulfonat (aus Zinkcarbonat und 10 Methansulfonsäure hergestellt) wurde angesetzt. Der pH-Wert wurde auf 3 eingestellt. Wie in den Beispielen 1 und 2 wurde ein derartiger Elektrolyt zur Zinkabscheidung benutzt.

b) erfindungsgemäßer Versuch

Ein gleichartiger Elektrolyt, jedoch mit zusätzlich 2 g/l Lugalvan® IZE 2, wurde unter 15 gleichen Bedingungen eingesetzt.

In Fig. 7 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

20 zu erkennen.

In Fig. 8 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

25 zu erkennen.

In den Schliffbildern in Fig. 9 ist die Gleichmäßigkeit der Zinkschichten (Oberflächenrauhigkeit) in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3

- a) ohne Additiv;
- b) mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2

30 zu erkennen.

Wie aus den anliegenden Figuren zu erkennen, ist die Streuung selbst mit dem Elektrolyt 35 ohne Zusatz schon sehr gut, allerdings wird ein Additiv zur Vermeidung des dendritischen Wachstums (siehe Fig. 7) benötigt. An den Schliffbildern (Fig. 9) erkennt man weiterhin, daß der Zusatz eine deutliche Reduzierung der Rauhigkeit der ca. 8 μm dicken Schicht bewirkt.

Beispiel 4

Der Grundelektrolyt aus Beispiel 1 wurde mit 2 g/l Lugalvan® G20 versetzt. Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie in Beispiel 1 bei einem Zusatz von Lugalvan® IZE 3 erhalten.

In Fig. 10 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1 mit Zusatz von Lugalvan® G20 zu erkennen.

10 In Fig. 11 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 1 mit Zusatz von Lugalvan® G20 zu erkennen.

Beispiel 5

15 Der Grundelektrolyt aus Beispiel 2 wurde mit 2 g/l Mirapol® WT versetzt. Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie in Beispiel 2 bei einem Zusatz von Lugalvan® IZE 3 erhalten.

20 In Fig. 12 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 2 mit Zusatz von Mirapol® WT zu erkennen.

In Fig. 13 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 2 mit Zusatz von Mirapol® WT zu erkennen.

25 *Beispiel 6*

Der Grundelektrolyt aus Beispiel 3 wurde mit 4 g/l ethoxyliertem Sorbitol (24 Ethylenoxideinheiten) versetzt. Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit dem Zusatz 30 von Lugalvan® IZE 2 in Beispiel 3 erhalten. Die Anbrennung und das Dendritwachstum waren sehr gering und die Streuung sehr gut.

In Fig. 14 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von ethoxyliertem Sorbitol zu erkennen.

35 In Fig. 15 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von ethoxyliertem Sorbitol zu erkennen.

Beispiel 7

Der Grundelektrolyt aus Beispiel 3 wurde mit 4 g/l Lutensit® A-IS (Isethionat) versetzt. Die Anbrennung war sehr gering und das Dendritwachstum mäßig und die Abscheidung
5 sehr gleichmäßig.

In Fig. 16 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von Lutensit® A-IS zu erkennen.

10 In Fig. 17 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von Lutensit® A-IS zu erkennen.

Beispiel 8

15 Der Grundelektrolyt aus Beispiel 3 wurde mit 2 g/l Lugalvan® IZE 2 und 4g/l Lutensit® TC-EHS versetzt. Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit dem Zusatz von Lugalvan® IZE 2 erhalten. Die Anbrennung war im Vergleich zu Lugalvan® IZE 2 allein geringer, und es war kein Dendritwachstum zu erkennen, die Streuung war sehr gut und die
20 Abscheidung sehr gleichmäßig.

In Fig. 18 ist das Dendritwachstum in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2 und Lutensit® TC-EHS zu erkennen.

25 In Fig. 19 ist die Streuung sowie die Neigung zur Anbrennung in einem Elektrolyten gemäß Beispiel 3 mit Zusatz von Lugalvan® IZE 2 und Lutensit® TC-EHS zu erkennen.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung, wobei matte Oberflächen erhalten werden, durch Abscheidung von Zink aus einer Elektrolytlösung enthaltend ein Zinksalz, ausgewählt aus Zinksulfat oder einem Alkansulfonat des Zinks oder Gemischen davon, und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure ausgewählt aus Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren und mindestens ein Additiv zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt enthaltend Methansulfonsäure eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem pH-Wert von 0,5 bis 5 durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem pH-Wert von 2,7 bis 4 durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Zinksalz das Methansulfonat des Zinks eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinksalz in einer Menge von 30 bis 250 g/l, berechnet als Zink, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Beschichtung bei einer Stromdichte von 10 bis 400 A/dm² erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Additiv eingesetzten Stickstoff enthaltenden Tenside, die ionisch oder nicht ionisch sein können ausgewählt sind aus Polyethyleniminen und Umsetzungsprodukten von Aminen mit Epichlorhydrin.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das als Additiv eingesetzte Stickstoff enthaltende Tensid ein 0,3 : 1- bis 1 : 0,3-Gew.-% Umsetzungsprodukt aus einem sekundären Amin und Epichlorhydrin ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Additiv eingesetzten Schwefel enthaltenden anionischen Tenside ausgewählt sind aus Sulfaten, bevorzugt Ethersulfaten oder Alkylsulfaten mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethyl-hexyl-sulfat, Sulfonaten, bevorzugt Umsetzungsprodukten des Propansultons, und Isethionaten.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Additiv eingesetzten Tenside, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen ausgewählt sind aus Sorbitol, das alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert sein kann.
12. Elektrolytzusammensetzung für eine elektrolytische Beschichtung von Metallen mit Zink oder Zink-Legierungen, enthaltend ein Zinksalz und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure ausgewählt aus Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren und mindestens ein Additiv ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen.
13. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Additive ausgewählt aus Polyethyleniminen und Umsetzungsprodukten von

Aminen mit Epichlorhydrin, Sulfaten, bevorzugt Ethersulfaten oder Alkylsulfaten mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethyl-hexyl-sulfat, Sulfonaten, bevorzugt Umsetzungsprodukten des Propansultons, und Isethionaten und Sorbitol, das alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert sein kann, eingesetzt werden.

5

14. Verwendung von Verbindungen ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen als Additive zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums bei der elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung in einem alkansulfonsäurehaltigen Elektrolyten.

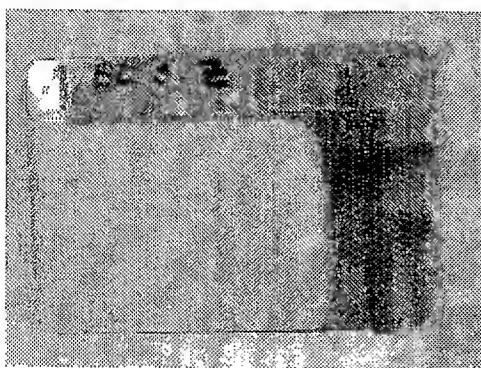
10



Fig. 1a



Fig. 1b



5

Fig. 2a

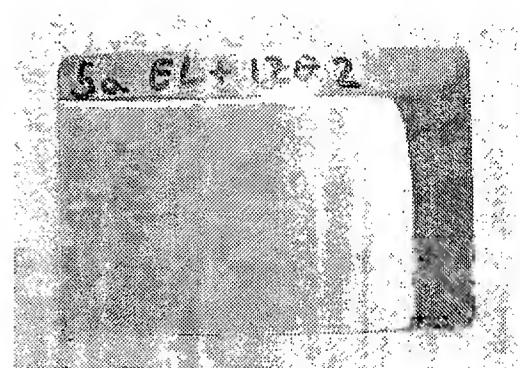


Fig. 2b

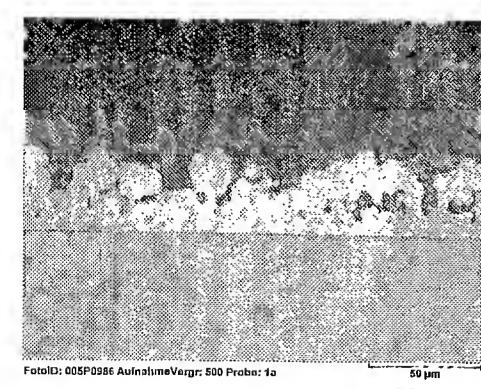


Fig. 3a

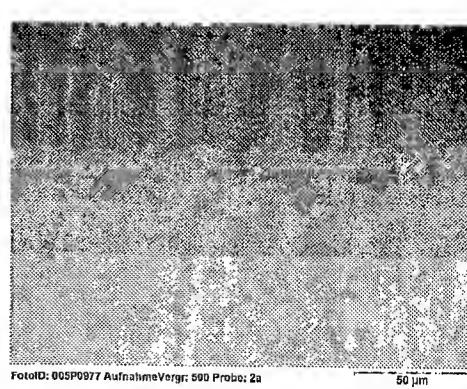


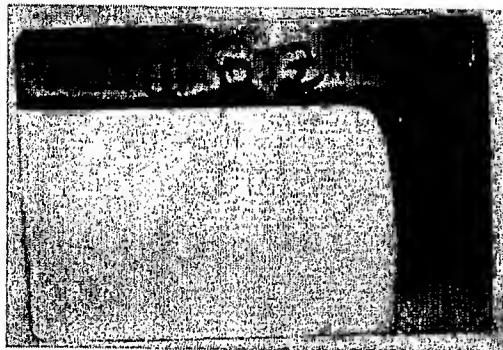
Fig. 3b



Fig. 4a



Fig. 4b



5

Fig. 5a

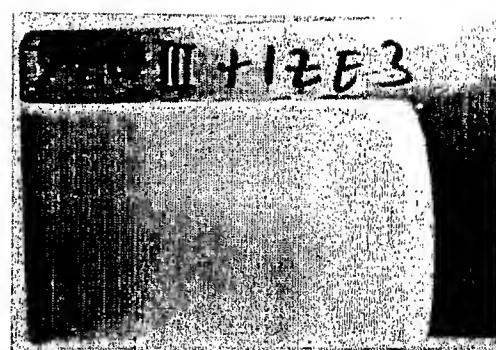
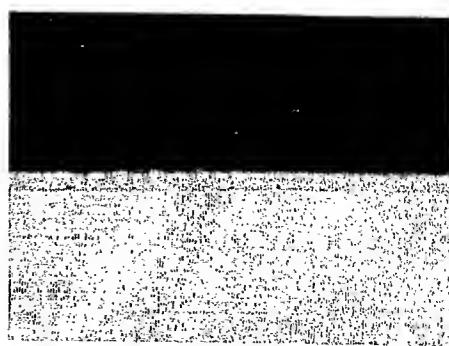


Fig. 5b



50 μm

Fig. 6a



50 μm

Fig. 6b

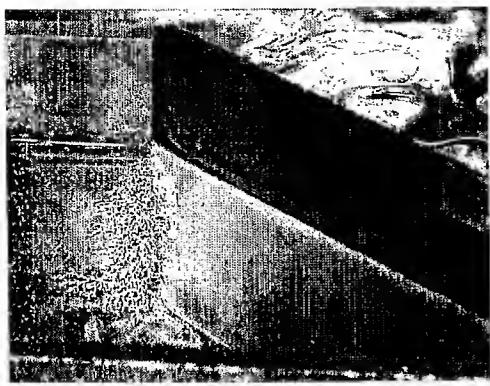


Fig. 7a

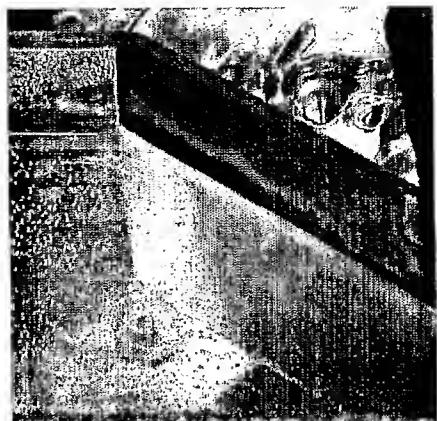


Fig. 7b

5

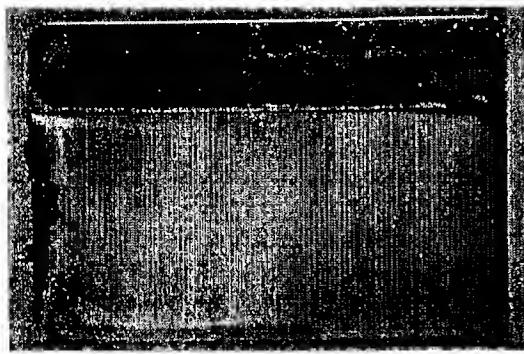


Fig. 8a

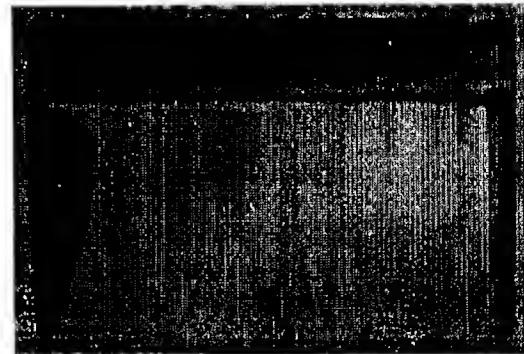
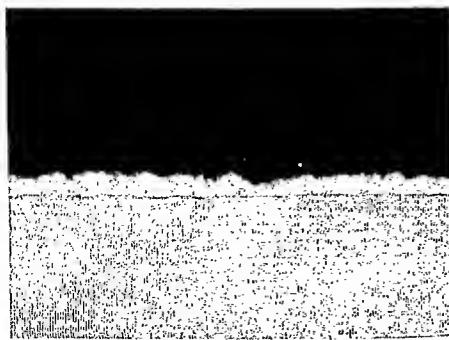


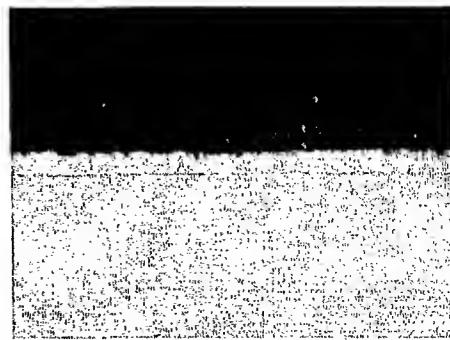
Fig. 8b



50 μm

10

Fig. 9a



50 μm

Fig. 9b



Fig. 10

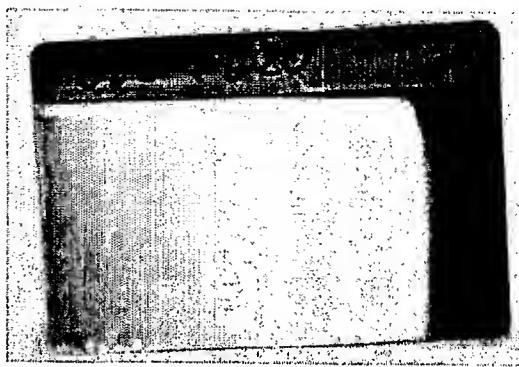


Fig. 11

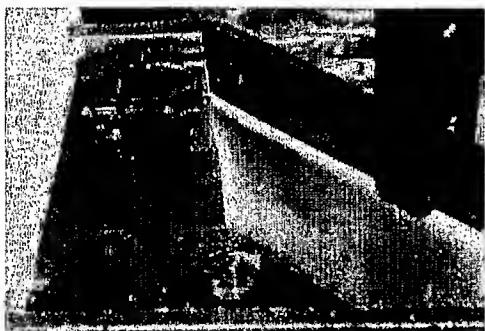


Fig. 12

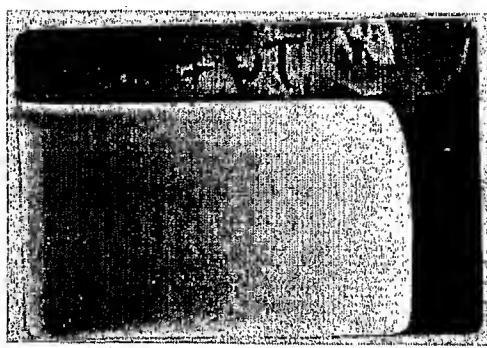


Fig. 13

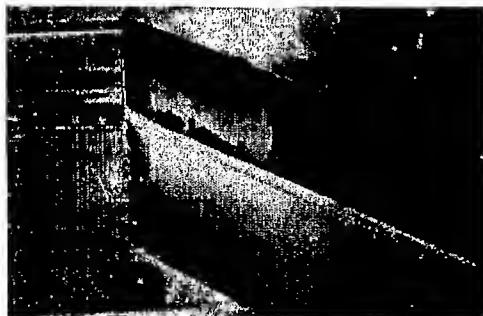


Fig. 14

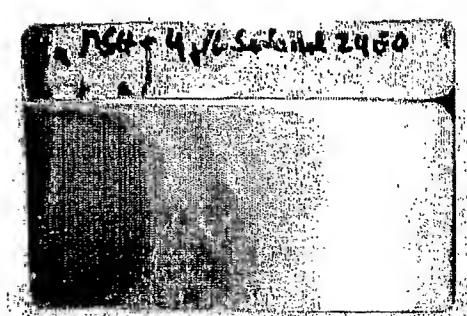
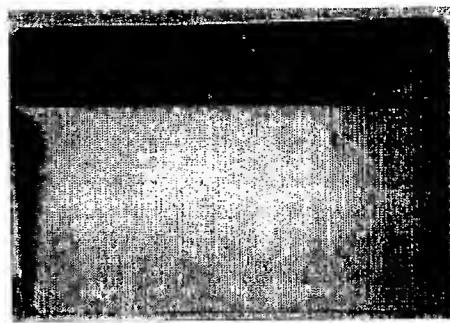
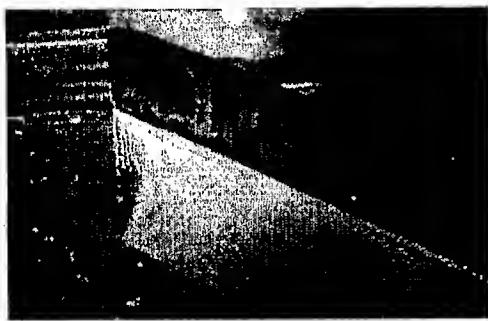
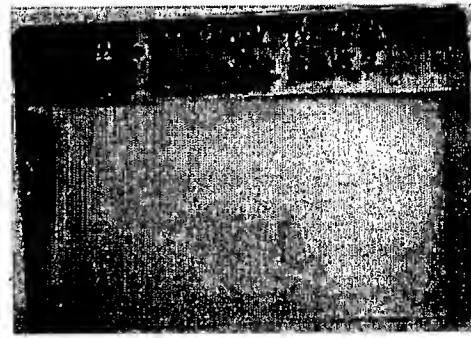


Fig. 15



5

Fig. 16**Fig. 17****Fig. 18****Fig. 19**

10

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/004713 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C25D 3/22, 3/56**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07876

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2001 (09.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 33 433.4 10. Juli 2000 (10.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** (DE/DE); 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRODT, Gregor** [DE/DE]; Hüttenfelder Str. 11, 64646 Heppenheim (DE). **HAAS, Jens** [DE/DE]; Steinerbaum 2, 54424 Giebert (DE). **HESSE, Werner** [DE/DE]; Mühlstr. 10, 67283 Obrigheim (DE). **JÄGER, Hans-Ulrich** [DE/DE]; Erschigweg 31, 67434 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** A METHOD FOR ELECTROLYTIC GALVANISING USING ELECTROLYTES CONTAINING ALKANE SULPHONIC ACID

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN VERZINKUNG AUS ALKANSULFONSÄUREHALTIGEN ELEKTROLYTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for electrolytically coating metals with zinc or a zinc alloy. Matt surfaces are obtained by depositing zinc from an electrolyte solution containing a zinc salt selected from zinc sulphate or an alkane sulphate of zinc or mixtures thereof and optionally other metal salts, an acid selected from sulphuric acid or an alkane sulphonic acid or a mixture of both acids and at least one additive for improving surface roughness and for avoiding dendritic edge growth, selected from surface active compounds containing nitrogen which can be ionic or non-ionic, anionic surface active compounds containing nitrogen, and surface active compounds derived from multi-functional alcohols with at least three hydroxy groups. The invention also relates to an electrolytic composition for an electrolytically coating of metals with zinc or zinc alloys, in addition to the use of the above-mentioned additives for improving surface roughness and avoiding dendritic edge growth when metals are electrolytically coated with zinc or a zinc alloy in an electrolyte containing alkane sulphonic acid.

A3

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit Zink oder einer Zink-Legierung, wobei matte Oberflächen erhalten werden, durch Abscheidung von Zink aus einer Elektrolytlösung enthaltend ein Zinksalz, ausgewählt aus Zinksulfat oder einem Alkansulfonat des Zinks oder Gemischen davon, und gegebenenfalls weitere Metallsalze, eine Säure ausgewählt aus Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren und mindestens ein Additiv zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums ausgewählt aus Stickstoff enthaltenden oberflächenaktiven Verbindungen, die ionisch oder nicht ionisch sein können, Schwefel enthaltenden anionischen oberflächenaktiven Verbindungen sowie oberflächenaktiven Verbindungen, ausgehend von multifunktionalen Alkoholen mit mindestens drei Hydroxygruppen. Des weiteren betrifft die Erfindung eine Elektrolytzusammensetzung für eine elektrolytische Beschichtung von Metallen mit Zink oder Zink-Legierungen sowie die Verwendung der genannten Additive zur Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit und Vermeidung des dendritischen Kantenwachstums bei der elektrolytischen Beschichtung von Metallen mit

WO 02/004713 A3



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

15. August 2002

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/07876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C25D3/22 C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 2000-373859 XP002201567 & JP 11 200088 A (MOON S S), 27 July 1999 (1999-07-27) abstract --- GB 2 188 334 A (OMI INT CORP) 30 September 1987 (1987-09-30) page 2, line 67-78; claims 1-4,16-21,27,30 --- EP 0 786 539 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 30 July 1997 (1997-07-30) cited in the application --- -/--	1,2,5,6, 8,10, 12-14 1,3,4,6, 7,11-14
A		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2002

Date of mailing of the international search report

19/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2000 Telex 21 651 epo nl

Authorized officer

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 100 040 A (ROSENBERG WILLIAM E) 11 July 1978 (1978-07-11) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07876

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 11200088	A 27-07-1999	JP SG TW US	3103065 B2 68083 A1 460613 B 6176996 B1		23-10-2000 19-10-1999 21-10-2001 23-01-2001
GB 2188334	A 30-09-1987	CA DE ES FR IT SE US	1314512 A1 3705949 A1 2002580 A6 2595102 A1 1206252 B 8700716 A 4898652 A		16-03-1993 10-09-1987 16-08-1988 04-09-1987 14-04-1989 04-09-1987 06-02-1990
EP 0786539	A 30-07-1997	EP JP	0786539 A2 9310192 A		30-07-1997 02-12-1997
US 4100040	A 11-07-1978	US	4049510 A		20-09-1977

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200102 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 2000-373859 XP002201567 & JP 11 200088 A (MOON S S), 27. Juli 1999 (1999-07-27) Zusammenfassung ---	1,2,5,6, 8,10, 12-14
X	GB 2 188 334 A (OMI INT CORP) 30. September 1987 (1987-09-30) Seite 2, Zeile 67-78; Ansprüche 1-4,16-21,27,30 ---	1,3,4,6, 7,11-14
A	EP 0 786 539 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 30. Juli 1997 (1997-07-30) in der Anmeldung erwähnt ---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. Juni 2002

19/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07876

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 100 040 A (ROSENBERG WILLIAM E) 11. Juli 1978 (1978-07-11) -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 11200088	A	27-07-1999	JP SG TW US	3103065 B2 68083 A1 460613 B 6176996 B1		23-10-2000 19-10-1999 21-10-2001 23-01-2001
GB 2188334	A	30-09-1987	CA DE ES FR IT SE US	1314512 A1 3705949 A1 2002580 A6 2595102 A1 1206252 B 8700716 A 4898652 A		16-03-1993 10-09-1987 16-08-1988 04-09-1987 14-04-1989 04-09-1987 06-02-1990
EP 0786539	A	30-07-1997	EP JP	0786539 A2 9310192 A		30-07-1997 02-12-1997
US 4100040	A	11-07-1978	US	4049510 A		20-09-1977